

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

(Kapitel II des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens)

REC'D 10 NOV 2005

WIPO

PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts D-03004 PCT	WEITERES VORGEHEN	
siehe Formblatt PCT/PEA/416		
Internationales Aktenzeichen PCT/DE2004/001414	Internationales Anmelde datum (Tag/Monat/Jahr) 02.07.2004	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 03.07.2003
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07C51/41, C07C57/04, C09D11/10, C08F2/48, A23L3/3436		

Anmelder
SASOL GERMANY GMBH et al.

- Bei diesem Bericht handelt es sich um den Internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, der von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde nach Artikel 35 erstellt wurde und dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt wird.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
- Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; diese umfassen
 - (an den Anmelder und das Internationale Büro gesandt) insgesamt 10 Blätter; dabei handelt es sich um
 - Blätter mit der Beschreibung, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit Berichtigungen, denen die Behörde zugestimmt hat (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften).
 - Blätter, die frühere Blätter ersetzen, die aber aus den in Feld Nr. 1, Punkt 4 und im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde eine Änderung enthalten, die über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht.
 - (nur an das Internationale Büro gesandt) insgesamt (bitte Art und Anzahl der/des elektronischen Datenträger(s) angeben), der die ein Sequenzprotokoll und/oder die dazugehörigen Tabellen enthält/enthaltet, nur in computerlesbarer Form, wie im Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll angegeben (siehe Abschnitt 802 der Verwaltungsvorschriften).

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- Feld Nr. I Grundlage des Bescheids
- Feld Nr. II Priorität
- Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen
- Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur Internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 01.02.2005	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 08.11.2005
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Seelmann, M Tel. +49 89 2399-8335



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2004/001414

Feld Nr. I Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Sprache** beruht der Bericht auf der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
 - Der Bericht beruht auf einer Übersetzung aus der Originalsprache in die folgende Sprache, bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für folgenden Zweck eingereicht worden ist:
 - internationale Recherche (nach Regeln 12.3 und 23.1 b))
 - Veröffentlichung der internationalen Anmeldung (nach Regel 12.4)
 - internationale vorläufige Prüfung (nach Regeln 55.2 und/oder 55.3)
2. Hinsichtlich der **Bestandteile*** der internationalen Anmeldung beruht der Bericht auf (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt*):

Beschreibung, Seiten

1, 4-10, 12, 14, 16-27	in der ursprünglich eingereichten Fassung
11	eingegangen am 30.05.2005 mit Schreiben vom 29.03.2005
2, 2a, 3, 13, 15	eingegangen am 16.09.2005 mit Telefax

Ansprüche, Nr.

1-20	eingegangen am 16.09.2005 mit Telefax
------	---------------------------------------

einem Sequenzprotokoll und/oder etwaigen dazugehörigen Tabellen - siehe Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll

3. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:
 - Beschreibung: Seite
 - Ansprüche: Nr.
 - Zeichnungen: Blatt/Abb.
 - Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
 - etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):
4. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der diesem Bericht beigefügten und nachstehend aufgelisteten Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).
 - Beschreibung: Seite
 - Ansprüche: Nr.
 - Zeichnungen: Blatt/Abb.
 - Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
 - etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

* Wenn Punkt 4 zutrifft, können einige oder alle dieser Blätter mit der Bemerkung "ersetzt" versehen werden.

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT
ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT**

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2004/001414

Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung
Neuheit (N) Ja: Ansprüche 1-20
Nein: Ansprüche

Erfinderische Tätigkeit (IS) Ja: Ansprüche 1-20
Nein: Ansprüche

Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) Ja: Ansprüche: 1-20
Nein: Ansprüche:

2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7):

siehe Beiblatt

Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

siehe Beiblatt

D1 US 5 998 646
D2 SU 614 089
D3 US 3 923 716 in der Anmeldung zitiert
D4 BE 763 157
D5 US 3 337 391
D6 US 2 940 957
D7 FR 1 205 366

D8 JP 63 247 037 Derwent-Abstrakt
D9 JP040 08 298
D10 US 5 952 151

Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung.

V.1 Änderungen - Art.34(2)b) PCT

Der Anspruch 1 wurde umformuliert, so daß er sich auf die stetige Zuführung von Sauerstoff im Fall $M = Al, Si, Sn, La, Zr, Cu$ und/oder Zn beschränkt, wobei die Reaktionslösung zumindest 50% sauerstoffgesättigt ist (neuer Anspruch 1). Die stetige Zuführung von Sauerstoff im Fall von $M = Mg, Ca, Al, Si, Sn, La, Ti, Zr, Cu$ und/oder Zn ist durch die ursprüngliche Anmeldung gestützt (ursprünglicher Anspruch 1 und Seite 3, Zeilen 34-36). Wegen der Offenbarungen aus **D1**, **D5**, **D6** und **D8** wurden im Anspruch 1 die Möglichkeiten $M = Mg, Ca$ und Ti gestrichen. Der offensichtliche Fehler im Anspruch 3 "Alkohol- statt Alkoholat-Gruppe" wurde korrigiert (Regel 91.1 PCT). Die Beispiele 6 und 7 mit $M = Ti$ und Mg , die jetzt nicht mehr unter den Schutzmfang fallen, wurden als Vergleichsbeispiele gekennzeichnet. Die Beschreibung wurde dem neuen Anspruchssatz angepaßt. **D1** wurde auf Seite 2 erwähnt (Regel 5.1 a) ii) PCT). Die Kriterien vom Artikel 34(2) PCT sind daher erfüllt.

V.2 Neuheit - Art. 33(2) PCT

D2 beschreibt Acrylsäure Li-Salz; **D4** $C_{11}H_{19}O_2Li$ Salz und **D7** Sorbinsäure Na-Salz. Diese Carbonsäuremetallsalze unterscheiden sich von den der Formel $C_nH_{2n-1}COOM$ dadurch, daß $M = Li$ oder Na , $n > 6$ oder durch mehr als eine anwesende Doppelbindung. Acrylsäure Al-Salz aus **D3** wird nicht mit der Umsetzung von Aluminumalkoholat hergestellt.

Anwendungen von Acrylsäuremetallsalzen in Beschichtungen, Druckfarbenzusammensetzungen, Pharmazeutika oder Fungizide sind aus **D1, D5-D6, D8-D10** bekannt.

Carbonsäure-Ti-Salze der Formel $(C_nH_{2n-1}COO) M(R^1)_c$ und/oder auf Basis von Maleinsäure sind vom Stand der Technik bekannt (**D1, D5, D6**). Die Herstellung durch die Umsetzung von Metallalkoholat oder $M(R^1)_c$ mit dementsprechenden Carbonsäuren ist auch schon in diesen Dokumenten offenbart (**D1, D5 und D6**). Keine inerten Reaktionsbedingungen sind in **D1** und **D6** offenbart. Daher ist die Abwesenheit von Sauerstoff in diesen Dokumenten nicht ausgeschlossen. Die Sauerstoffsättigung wird in diesen Dokumenten nicht erwähnt.

Daher kann die Neuheit für die Gegenstände der Ansprüche 1-20 anerkannt werden.

V.3 Erfinderische Tätigkeit - Art. 33(3) PCT

D1 wird als nächstliegender Stand der Technik betrachtet. Die Carbonsäuremetallsalze aus **D1** unterscheiden sich dadurch, daß sie Ti-Salze (nicht im Anspruch 1 beinhaltet) sind. Aufgabe der vorliegenden Anmeldung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, bei dem reine Carbonsäuremetallsalze verschiedener Metallionen leichter erzeugt werden (weniger, leichtere Reinigungsritte; leichter trennbare, geringere Nebenprodukte) und der Anfall ungewünschter polymerer Verbindungen vermieden wird. Die Lösung ist das Verfahren gemäß des Anspruchs 1, d.h. die Umsetzung von Carbonsäure der Formel $C_nH_{2n-1}COOH$ und/oder Maleinsäure mit Metallalkoholat oder $M(R^1)_c$ mit $n = 2-6$ mit einer Doppelbinbung in 2- oder 3- Stellung und $M = Al, Si, Sn, La, Zr, Cu$ und/oder Zn unter stetiger Zuführung von Sauerstoff, so daß die Reaktionslösung zumindest zu 50% sauerstoffgesättigt ist.

Das Beispiel 1 verwendet Aluminium-tri-sek.-butanolat und Acrylsäure in Anwesenheit von polymerisationshemmenden Stoffen. Es wurde unter Stickstoffabdeckung durchgeführt (Seite 11, Zeile 12). Das polymerisierte Produkt bildet sich. Die weiteren Beispiele 2-10 werden in Anwesenheit von Sauerstoff durchgeführt. Keine Bildung von Polymeren wird festgestellt. Die vorgeschlagene Lösung löst daher das vorliegende technische Problem. Beispiel 6 der Anmeldung betrifft das Verfahren mit $M = Ti$ unter stetiger Zuführung von Sauerstoff bis zu einem Gehalt von 15-30 Vol%. Beispiel 7 benutzt $M = Mg$, wobei Beispiele 2-5 als Metall Al oder Zr benutzen. Daher wird dieses Verfahren mit den gleichen technischen Effekten unabhängig von M durchgeführt. Die Produktion der polymerisierten Produkte wird daher nur durch die Sauerstoffsättigung der Reaktionslösung vermieden. Die Umsetzung wird in **D1** unter Atmosphärenabschluss durchgeführt. Da keine Angabe

in D1 über die Sauerstoffsättigung und deren Konsequenzen für polymerisierte Verbindungen gemacht wird, ist die vorgeschlagene Lösung nicht naheliegend. Der Gegenstand des Anspruchs 1 und abhängigen Ansprüchen 2-20 beruht auf einer erfinderischen Tätigkeit.

Punkt VIII

Die Ausdrücke "vorzugsweise" und "insbesondere" sind unklar, da sie keine Einschränkung des Schutzmfangs des Patentanspruchs bewirken. Das Merkmal, das nach diesen Ausdrücken steht, wird als ganz und gar fakultativ betrachtet (PCT Richtlinien II-5.40). Wenn das nicht den Fall sein sollte, dann hätte jedes von diesen Merkmalen als unabhängiger Anspruch umformuliert werden sollen.

- als Entschäumer oder zur Herstellung von entschäumend wirkenden Produkten,
- zur Herstellung und/oder Modifikation von anorganischen Produkten, die funktionelle Gruppen enthalten können und
- zur Herstellung und Modifikation von Keramiken.

5

Beispiele

Herstellung von flüssigen Metallsalzen ungesättigter Carbonsäuren

10 Die Versuche wurden in einem 500 ml Reaktionskolben aus Glas, ausgestattet mit einem Thermometer, einem Destillationsaufsatz, Tropftrichter, Rührer und Gaszuleitung durchgeführt. Das erste Versuchsbeispiel wurde unter Stickstoffabdeckung, das zweite unter Pressluftdurchleitung durchgeführt. Zur Abführung der Reaktionswärme wurde das Reaktionsgefäß mit Hilfe eines Wasserbades gekühlt. Der Sauerstoffgehalt des zugeführten Gases in den Beispielen 2 bis 7 betrug zwischen 15 und 30 Vol% (ca. 21 Vol%). Für die Beispiele 8 bis 10 lag die Reaktionsmischung sauerstoffgesättigt vor.

15

20 **Beispiel 1: Herstellung eines Aluminium-triacrylates in Lösung (Vergleichsbeispiel)**

In den Kolben wurden 123,1 g Aluminium-tri-sek.-butanolat, 119,9 g Diethylen-glycolmonobutylether, 0,7 g 4-Methoxyphenol und 2 g Kupferspäne vorgelegt, dazu wurden 108 g Acrylsäure bei Raumtemperatur (25 °C) innerhalb 1 Stunde und 4 Minuten mittels Tropftrichter zugetropft. Dabei stieg die Temperatur durch die Reaktionswärme auf 36 °C an. Mit Hilfe des Wasserbades wurde das Gemisch auf 25°C heruntergekühlt und 23 Minuten röhren gelassen bis die Temperatur wieder anstieg und das Produkt gelierte. Das Produkt polymerisierte unerwünschterweise, obwohl bei der Reaktion polymerisationshemmende Stoffe wie Kupferspäne und 4-Methoxyphenol zugegeben wurden.

25

30 **Beispiel 2: Herstellung eines Aluminium-triacrylates in Lösung**

In den Kolben wurden 102,1 g Aluminium-tri-isopropanolat, 120,1 g Diethylen-glycolmonobutylether, 0,7 g 4-Methoxyphenol vorgelegt, dazu wurden 108 g Acrylsäure bei Raumtemperatur (25 °C) innerhalb 15 Minuten mittels Tropftrichter zugetropft. Dabei stieg die Temperatur durch die Reaktionswärme auf 53 °C an. Mit Hilfe des Wasserbades wurde das Gemisch auf 39 °C heruntergekühlt. Das

WO 2005/005364

28

D-03004 PCT

Patentansprüche

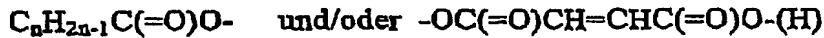
1. Verfahren zur Herstellung von Metallsalzen kurzkettiger, ungesättigter Carbonsäuren durch Umsetzung

5 - von Metallalkoholat-Verbindungen
 - mit Carbonsäuren der allgemeine Formel



mit Doppelbindung in 2- oder 3- Stellung, worin n für 2, 3, 4, 5 oder 6 steht,
 und/oder Maleinsäure,

10 - in Gegenwart von Sauerstoff (O₂), wobei man Sauerstoff stetig so zuführt, dass die Reaktionslösung zumindest zu 50% sauerstoffgesättigt ist, und die Metallsalze zumindest eine Gruppe der Formel



und folgende Metalle oder deren Mischungen

15 Al, Si, Sn, La, Zr, Cu und/oder Zn

aufweisen.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Sauerstoff stetig so zuführt, dass die Reaktionslösung zumindest zu 90% sauerstoffgesättigt ist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallsalze die allgemeine Formel



25 entsprechen und durch Umsetzung einer linearen oder verzweigten, ungesättigten Carbonsäure der Formel



wobei n gleich 2, 3, 4, 5 oder 6 ist mit Doppelbindung in 2- oder 3- Stellung, vorzugsweise in 2-Stellung, mit einer Metallverbindung der allgemeinen Formel



30 und ggf.



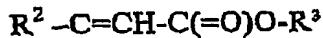
worin

35 a zumindest 1; b 0, 1, 2 oder 3 ist und (a+b) und c unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 2 bis 4 sind,

M für das Metall gemäß Anspruch 1 steht,

R¹ für eine Alkoholat-Gruppe mit einem C1- bis C6- Kohlenwasserstoffrest steht, wobei R¹ eine gesättigte, lineare oder verzweigte Alkoholat-Gruppe ist, herstellbar aus einem Alkohol mit zumindest einer -OH Gruppe, wobei die -OH Gruppen vorzugsweise primäre oder sekundäre -OH Gruppen sind,
5 oder

O-



10 mit R² bzw. R³ gleich -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇ oder -C₄H₉, und wobei n, R¹, R² und R³ für jedes a, b bzw. c unterschiedlich sein können und zumindest ein R¹ in M(R¹)_c für eine Alkoholat-Gruppe mit einem C1- bis C6- Kohlenwasserstoffrest steht.

15 4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von stetig zugeführtem Sauerstoff in Form eines Gasgemisches, das Sauerstoff in einer Konzentration von 5 bis 30, vorzugsweise 15 bis 25 Vol.-% enthält, durchgeführt wird.

20 5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei Temperaturen von 0 °C bis 150 °C, vorzugsweise 20 bis 100 °C, durchgeführt wird.

25 6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei Drücken von 2 bar_{abs} bis 0,01 bar_{abs} durchgeführt wird.

30 7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung lösemittelfrei durchgeführt wird.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in zumindest einem der nachgenannten Lösemittel durchgeführt wird: Kohlenwasserstoffe, Ester, Ether, Glycole und Glycol-mono-/di-ether.

35 9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonsäure Acrylsäure oder Methacrylsäure ist.

10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall M Al, Si, Sn, La, Zr oder Cu ist, insbesondere Aluminium und/oder Zirkonium, vorzugsweise Aluminium.

5 11. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallverbindung ein Metallalkoholat ist.

12. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Abwesenheit von Wasser (kleiner 100 ppm) erfolgt.

13. Verwendung von Metallsalzen herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 12 aufweisend zumindest eine ungesättigte Carboxylgruppe mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen in der Carboxylgruppe bzw. deren Umsetzungsprodukten als oder in Beschichtungen, insbesondere als Additiv zu Verbesserung der Beschichtungshärte und/oder Beschichtungshaftung, und in Gummi-Werkstoffen.

14. Verwendung von Metallsalze herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 12 als oder in Beschichtungsmaterial(ien) zur Beschichtung von Leder, Glas, Keramiken, Papier, Pappe, Kunststoffe, Metalle und Textilien.

15. Verwendung von Metallsalzen herstellbar nach einem der Ansprüche 1 und/oder 3 bis 12 aufweisend zumindest eine ungesättigte Carboxylgruppe mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen in der Carboxylgruppe, als Monomer und insbesondere als Co-Monomer in Polymerisationsprozessen, insbesondere radikalischen und/oder photoinitiierten Polymerisationsprozessen.

16. Verwendung von Metallsalzen herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 12 aufweisend zumindest eine ungesättigte Carboxylgruppe mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen in der Carboxylgruppe als Additiv in strahlenhärten, insbesondere UV-härten, Kleberzusammensetzungen oder Kunststoffzusammensetzungen, enthaltend jeweils insbesondere weiterhin Photo-Initiatoren, insbesondere UV-Initiatoren.

17. Verwendung von Metallsalzen herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 12 aufweisend zumindest eine ungesättigte Carboxylgruppen mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen in der Carboxylgruppe in Druckfarbenzusammensetzungen, insbesondere als strahlenhärtes Monomer.

18. Verwendung von Metallsalzen herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 12 aufweisend zumindest eine ungesättigte Carboxylgruppe mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen in der Carboxylgruppe bzw. deren Umsetzungsprodukten als Rheologiemodifikator, insbesondere in Druckfarbenharzen.

19. Verwendung von Metallsalzen herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 12 aufweisend zumindest eine ungesättigte Carboxylgruppe mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen in der Carboxylgruppe bzw. deren Umsetzungsprodukten als oder in Barrierefestigungen für Folien gegen den Durchtritt von Sauerstoff und/oder Wasser.

20. Verwendung von Metallsalzen herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 12 gemäß zumindest einem der Ansprüche 13 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Zusammensetzungen enthaltend die Metallsalze weiterhin

15 ■ 1 bis 5 Gew.% Photoinitiatoren, insbesondere aromatische Ketone, ggf. alkyliert und/oder alkoxyliert, vorzugsweise mit C1- bis C4- Alkyl- und/oder Alkoxylatgruppen, und/oder

20 ■ 0,05 bis 2 Gew.% UV- und/oder Radikal-Stabilisatoren, insbesondere alkylierte und/oder alkoxylierte Hydroxyaromaten, vorzugsweise Phenole und unabhängig hiervon mit C1- bis C4- Alkyl- und/oder Alkoxylatgruppen, enthalten.

25

D03004 SPC 036

5 Nachteilig an diesem Verfahren ist die Notwendigkeit zur Nutzung legierten Aluminiummetalls, wobei die Komponenten der Legierung teilweise hoch umweltbedenklich sind und deren Rückgewinnung sehr aufwendige Separationstechniken erfordert.

10 Die US 3,923,716 beschreibt die Herstellung eines Aluminiumacrylats in zwei Schritten. Zunächst wird Acrylsäure zu wässriger Natronlauge gegeben, um Natriumacrylat zu erhalten, welches wiederum mit Aluminiumtrichlorid zu (Mono-, di-, tri-) Aluminiumacrylat und Natriumchlorid umgesetzt wird. Das Aluminiumacrylat kann aufgrund seiner geringen Löslichkeit aus dem wässrigen Reaktionsgemisch vom gelösten Natriumchlorid abgetrennt werden. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass eine große Menge in Wasser gelösten und teilweise mit Produkt verunreinigten Kochsalzes entsteht und entsorgt werden muss.

15 20 Aus der US 5 998 646 ist die Herstellung entsprechende Salze des Titans bekannt. Die stetige Zufuhr von Sauerstoff zur Umsetzung und eine gewisse O₂-Sättigung wird in dieser aber nicht offenbart. Im Gegenteil wird unter reduziertem Druck bei Atmosphärenabschluss und erhöhter Temperatur umgesetzt, so dass die Abwesenheit von Sauerstoff und eine Lösungsmittelatmosphäre zu erwarten sind.

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die vorbeschriebenen Nachteile zu überwinden, und insbesondere ein Verfahren bereit zustellen, bei dem ausschließlich unbedenkliche und leicht und vollständig abzutrennende Nebenprodukte entstehen und das zur Erzeugung sehr reiner Carbonsäuremetallsalze verschiedener Metallionen vorzugsweise unter Vermeidung des Anfalls ungewünschter polymerer Verbindungen geeignet ist, und ohne den Einsatz aufwendiger zusätzlicher Reinigungsschritte durchgeführt werden kann.

30 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Metallsalzen kurzkettiger, ungesättigter Carbonsäuren durch Umsetzung

- von Metallalkoholat-Verbindungen
- mit Carbonsäuren der allgemeinen Formel

$C_nH_{2n-1}C(=O)OH$

35 mit Doppelbindung in 2- oder 3- Stellung, worin n für 2, 3, 4, 5 oder 6 steht und/oder Maleinsäure (weniger bevorzugt),

2a

vorzugsweise in Gegenwart von Sauerstoff, wobei man Sauerstoff stetig so zuführt,
dass die Reaktionslösung zumindest zu 50% sauerstoffgesättigt ist, und
die Metallsalze zumindest eine Gruppe der Formel

5 $C_nH_{2n-1}C(=O)O-$ und/oder $-OC(=O)CH=CHC(=O)O-(H)$

und folgende Metalle oder deren Mischungen

Mg, Ca, Al, Si, Sn, La, Ti, Zr, Cu und/oder Zn

aufweisen

10 Insbesondere weisen die Metallsalze kurzkettiger, ungesättigter Carbonsäuren die
allgemeine Formel



15

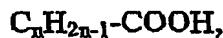
20

25

30

35

auf und sind erhältlich durch Umsetzung einer linearen oder verzweigten, ungesättigten Carbonsäure der Formel



wobei n gleich 2, 3, 4, 5 oder 6 ist mit Doppelbindung in 2- oder 3- Stellung, vorzugsweise in 2-Stellung, mit einer Metallverbindung der allgemeinen Formel III



und ggf. unter anderem



worin

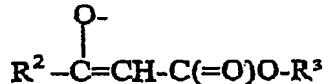
a zumindest 1 ist,

b 0, 1, 2 oder 3 ist und

(a+b) und c unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 2 bis 4 sind,

M Mg, Ca, Al, Si, Sn, La, Ti, Zr, Cu oder Zn, insbesondere Al, Ti oder Zr ist,

R¹ für eine Alkoholat-Gruppe mit einem C1- bis C6- Kohlenwasserstoffrest steht, wobei R¹ eine gesättigte, lineare oder verzweigte Alkoholat-Gruppe ist, herstellbar aus einem Alkohol mit zumindest einer -OH Gruppe, wobei die -OH Gruppen vorzugsweise primäre und/oder sekundäre -OH Gruppen sind, oder



mit R² bzw. R³ gleich -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇ oder -C₄H₉ und

wobei n, R¹, R² und R³ für jedes a, b bzw. c unterschiedlich sein können und zumindest ein R¹ in M(R¹)_c für eine Alkoholat-Gruppe mit einem C1- bis C6- Kohlenwasserstoffrest steht, insbesondere in Gegenwart von Sauerstoff (O₂), wobei man Sauerstoff stetig so zuführt, dass die Reaktionslösung zumindest zu 50% sauerstoffgesättigt ist.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind Gegenstand des weiteren unabhängigen Verfahrensanspruchs 2, der Unteransprüche oder bzw. nachfolgend erläutert.

Erfindungsgemäß wird die Umsetzung vorzugsweise so in Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt, dass die Reaktionslösung zumindest zu 50%, vorzugsweise zu zumindest 90%, sauerstoffgesättigt ist, etwa durch Zuführen eines Gasgemisches, das Sauerstoff in einer Konzentration von 5 bis 30 Vol.-%, vorzugsweise 15 bis 25

**Beispiel 6: Herstellung eines Titan-tetra-acrylates in Lösung
(nicht erfundungsgemäß)**

In den Kolben wurden 510,6 g Titan-tetra-butanolat, 498,6 g Diethylenglycolmono-butylether und 2,8 g 4-Methoxyphenol vorgelegt. Dann wurden 432,6 g Acrylsäure schnell mittels Tropftrichter zugetropft. Die Temperatur stieg dabei auf 50 °C an. Das Produkt blieb flüssig und stabil und konnte daher innerhalb von 30 Minuten auf 90 °C aufgeheizt werden. Mittels eines Vakuums bis auf einen Wert von 200 mbar wurde innerhalb 1 Stunde das Co-Produkt Butanol ausgetrieben.

**Beispiel 7: Herstellung eines Magnesium-di-acrylates in Lösung
(nicht erfundungsgemäß)**

In den Kolben wurden 510,55 g Magnesium-di-butanolat, 498,6 g Diethylenglycol-monobutylether und 2,8 g 4-Methoxyphenol vorgelegt. Dann wurden 431,7 g Acrylsäure schnell mittels Tropftrichter zugetropft. Die Temperatur stieg dabei auf etwa 48 °C an. Das Produkt blieb flüssig und stabil und konnte daher innerhalb von 30 Minuten auf 90 °C aufgeheizt werden. Mittels eines Vakuums bis auf einen Wert von 200 mbar wurde innerhalb 1 Stunde das Co-Produkt Butanol ausgetrieben.

Herstellung von festen Metallsalzen ungesättigter Carbonsäuren

Zusätzlich wurden Versuche durchgeführt, um die Metallverbindungen der ungesättigten Carbonsäuren als Feststoff herzustellen.

Allgemeine Vorgehensweise / Apparatur:

Die Versuche wurden in einem 1000 ml Reaktionskolben aus Glas am Rotationsverdampfer und angeschlossener Vakuumpumpe durchgeführt. Mit Hilfe des angelegten Vakuums von 750 mbar wurde die Acrylsäure durch ein Glasrohr in den Kolben gezogen.

Beispiel 8: Herstellung eines Aluminiumtriacrylates, lösungsmittelfrei

In den Kolben wurden 204,2 g Aluminium-tri-isopropanolat vorgelegt, dazu wurden 216 g Acrylsäure bei Raumtemperatur (25 °C) innerhalb 8 Minuten auf oben beschriebene Weise zugegeben. Dabei stieg die Temperatur durch die Reaktionswärme auf 32 °C an, und es entstand ein weißer Feststoff. Danach wurde die Heizung des Rotationsverdampfers eingeschaltet und schrittweise auf 70 °C erhitzt. Gleichzeitig wurde der Unterdruck schrittweise auf 24 mbar eingestellt. Auf diese Weise wurde das Isopropanol ausgetrieben und ein weißer Feststoff in Pulverform erhalten.

Formulierung 3

Formulierung 3 besteht aus 31 % Aluminiumtriacrylat, 45 % n-Butylacrylat und 24 % 2-Propanol. Es entstand eine klare, leicht viskose Flüssigkeit.

5

Formulierung 4

Formulierung 4 besteht aus 30 % Aluminiumtriacrylat, 32 % 2-Hydroxyethylmethacrylat und 38 % 2-Butanol. Es entstand eine klare, leicht viskose Flüssigkeit.

10

Formulierung 5

Formulierung 5 besteht aus 35 % Aluminiumtrimethacrylat, 43 % n-Butylacrylat und 22 % 2-Propanol. Es entstand eine klare, leicht viskose Flüssigkeit.

Formulierung 6

Formulierung 6 besteht aus 21 % Aluminiumtriacrylat, 31 % n-Butylacrylat und 48 % Hydroxyethylmethacrylat. Es entsteht eine klare, leicht viskose Flüssigkeit.

Formulierung 7 (nicht erfindungsgemäß)

Formulierung 7 besteht aus 90 % Formulierung 3 und 10 % Tetra-n-butylzirconat. Es entstand eine klare, leicht viskose Flüssigkeit.

Formulierung 8 (nicht erfindungsgemäß)

Formulierung 8 besteht aus 70 % Formulierung 3 und 30 % Tetra-n-butylzirconat. Es entstand eine klare, leicht viskose Flüssigkeit.

25

Formulierung 9 (nicht erfindungsgemäß)

Formulierung 9 besteht aus 90 % Formulierung 3 und 10 % Tetra-n-butyttitanat. Es entstand eine klare, leicht gelbliche, leicht viskose Flüssigkeit.

30

Formulierung 10 (nicht erfindungsgemäß)

Formulierung 10 besteht aus 70 % Formulierung 3, 30 % Tetra-n-butyttitanat. Es entstand eine klare, leicht gelbliche, leicht viskose Flüssigkeit.

Alle Formulierungen 1 bis 10 beinhalten noch 3 Gew.% Photoinitiator (2,2-Diethoxyacetophenon) und ca. 0,15-0,2 Gew.% Stabilisator (4-Methoxy-phenol).

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.